

L4: Entry 6 of 44

File: JPAB

Sep 2, 1998

PUB-NO: JP410231351A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10231351 A

TITLE: LIQUID INJECTION SEALING UNDERFILLING MATERIAL

PUBN-DATE: September 2, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

WADA, MASAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO BAKELITE CO LTD

N/A

APPL-NO: JP09033802

APPL-DATE: February 18, 1997

INT-CL (IPC): C08G 59/30; C08K 7/18; C08L 63/00; H01L 23/29; H01L 23/31

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material having both stress-reducing properties giving durability to thermal stress and reworkability by incorporating an epoxy resin in a liquid state at normal temperature, which contains a specific epoxy resin in a specific content, with a curing agent and an inorganic filler.

SOLUTION: This material is obtained by containing (A) an epoxy resin in a liquid state at normal temperature with pref. a viscosity of  $\leq 500 \text{PA.s}$  at  $25^\circ\text{C}$  which includes 5-30wt.% of an epoxy resin of formula I [ $(n)=4(m)+1$ ; (m) is an integer of  $\geq 0$ ; R<sub>1</sub> is a group of formula II or formula III] based on the whole epoxy resins and in which the epoxy resin of the formula I [ $(m)\geq 1$ ] is included in the content range of 10-60wt.% based on the whole epoxy resins of the formula I, (B) a curing agent (e.g. bisphenol A) and (C) a spherical inorganic filler (pref. silica with an average diameter of  $\leq 10\mu\text{m}$  and the maximum diameter of  $\leq 30\mu\text{m}$ , etc.). It is possible to remarkably increase both reworkability and reliability of a flip chip mounting-type semiconductor using an organic printed wiring board by applying the resultant material.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-231351

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 G 59/30  
C 08 K 7/18  
C 08 L 63/00  
H 01 L 23/29  
23/31

識別記号

F I  
C 08 G 59/30  
C 08 K 7/18  
C 08 L 63/00  
H 01 L 23/30

C  
R

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-33802

(22)出願日 平成9年(1997)2月18日

(71)出願人 000002141

住友ペークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 和田 雅浩

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ペークライト株式会社内

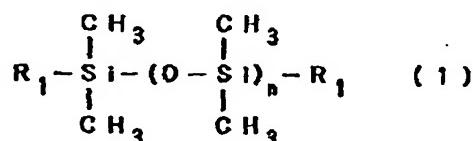
(54)【発明の名称】 液状注入封止アンダーフィル材料

(57)【要約】

【課題】 热ストレスに耐えうる低応力性とリワーク性を兼ね備えた注入封止アンダーフィル材料を提供する。

【解決手段】 常温で液状のエポキシ樹脂、硬化剤、球状無機フィラーからなり、エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂中に式(1)で示されるエポキシ樹脂が5重量%から30重量%含み、且つ式(1)で示されるエポキシ樹脂は少なくともm=1以上の成分が10重量%から60重量%含むことを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材料。

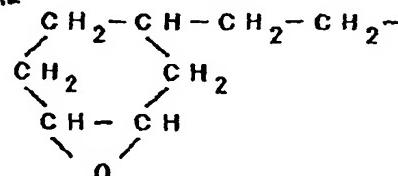
【化1】



(式中、n=4m+1 (mは0以上の整数))

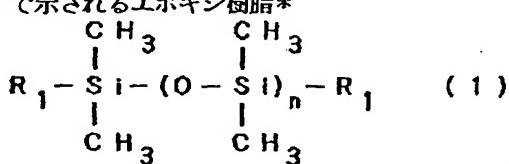


または



## 【特許請求の範囲】

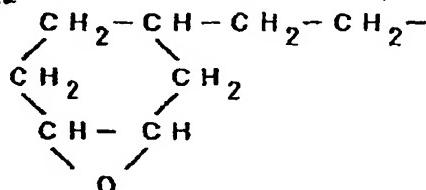
【請求項1】 常温で液状のエポキシ樹脂、硬化剤、球状無機フィラーからなり、エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂中に式(1)で示されるエポキシ樹脂が5重量%から30重量%含み、且つ式(1)で示されるエポキシ樹脂\*



(式中、 $n = 4m + 1$  ( $m$ は0以上の整数))



または



【請求項2】 球状無機フィラーの平均粒径が0.5μmから1.0μm、かつ最大粒径が3.0μm以下であることを特徴とする請求項1記載の液状注入封止アンダーフィル材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低応力性、リワーク性に優れた半導体の注入封止に用いられる液状注入封止アンダーフィル材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ICチップの高密度化、高集積化に伴い、配線が短く、高周波用、多ビン化に適するフリップ実装方式のパッケージ形態が多くなってきてている。同実装は、ほぼチップサイズの大きさでプリント基板にチップを直接搭載できることから、小型、軽量、薄型化が可能となる。ペアチップのプリント基板への実装技術は確立されてきたが、熱膨張によるチップと基板との寸法差が有るため、注入封止アンダーフィル材料による充填補強が必要となる。このフリップ実装型半導体封止には液状の封止材料が用いられているが、セラミックスによる気密封止型に比べて信頼性の点で充分でないためにプラスチックパッケージの普及が遅れていた。フリップ実装型半導体の信頼性低下の原因としては、

- (1) 注入封止アンダーフィル材料を通して外気から湿気が侵入する。
- (2) 有機配線基板から湿気が侵入する。
- (3) 半田バンプから不純物が侵入する。
- (4) 人気下で注入封止アンダーフィル材料をパッケージ内へ流动させる際に気泡が生じ、熱ストレスが加わった際にクラックが発生する。

\*は少なくともm=1以上の成分が10重量%から60重量%含むことを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材料。

## 【化1】

※(5)封止材料、半導体チップ、有機基板および半田バンプとの線熱膨張係数が異なるために、熱ストレスが加わった際に界面で剥離が生じる。これにより湿気の侵入並びにチップへの機械的損傷が発生する。

等が挙げられる。液状注入封止アンダーフィル材料の実用化に際して、以上の問題はクリアされなければならない。更に、1つの基板上に2個以上のチップを実装したタイプのいわゆるマルチチップモジュール(MCM)の用途には、今後前記フリップチップ実装型が増加することが予想されている。MCMでは、アンダーフィル樹脂封止後に不良が発見された場合、例えば接続材料(半田)の融点以上に加熱しチップを取り外し(リワーク)、再実装する場合がある。一般にリワーク性が高い、すなわち取り外しが容易な注入封止アンダーフィル材料ほど、実用温度領域でのチップおよび有機基板に対する密着性までもが低下し、上記(5)の問題が発生し易くなる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の注入封止アンダーフィル材料の上記の問題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは熱ストレスに耐えうる低応力性とリワーク性を兼ね備えた注入封止アンダーフィル材料を提供するにある。

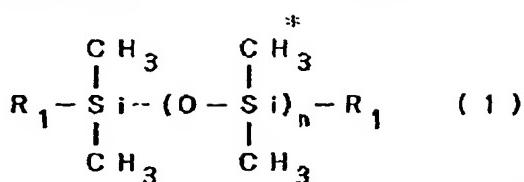
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、常温で液状のエポキシ樹脂、硬化剤、球状無機フィラーからなり、エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂中に式(1)で示されるエポキシ樹脂が5重量%から30重量%含み、且つ式(1)で示されるエポキシ樹脂は少なくともm=1以上の成分が10重量%から60重量%含むことを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材料。

3

る液状注入封止アンダーフィル材料である。

【0005】



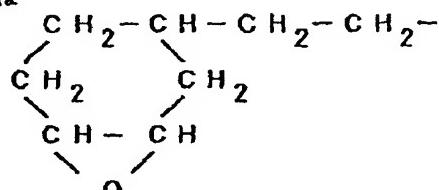
\*【化1】

4

(式中、 $n = 4m + 1$  ( $m$ は0以上の整数))



または



【0006】本材料を用いることにより有機プリント配線基板を用いたフリップチップ実装型半導体のリワーク性および信頼性を大幅に向上させることができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる常温で液状のエポキシ樹脂は、全エポキシ樹脂中に式(1)で示されるエポキシ樹脂が5重量%から30重量%含み、且つ式(1)で示されるエポキシ樹脂は少なくとも $m=1$ 以上の成分が10重量%から60重量%含む。ここで全エポキシ樹脂中に式(1)で示されるエポキシ樹脂が5重量%以下では接着力が強くリワーク性は発現せず、30重量%以上では低応力性を示すが接着性が著しく低下する。また、式(1)で示されるエポキシ樹脂に含まれる $m=1$ 以上の成分が10重量%未満だと、リワーク性が発現しない、60重量%より多く含むとブリードが起こり接着性が著しく低下する。後者の場合、例えばフェノール類などであらかじめ変性し相溶性を高くすることで、ブリードを抑えることができる。エポキシ樹脂成分は25°Cにおける粘度が500Pa·s以下であることが好ましい。エポキシ樹脂成分の粘度が500Pa·sより高いと組成物の粘度が高くなり、フリップチップ実装型パッケージ中のアンダーフィル材料を流动注入する際、気泡を巻き込んだり、コーナー端部への充填良が発生し易くなり信頼性低下につながり、好ましくない。

【0008】エポキシ樹脂の粘度測定には、室温で液状のエポキシ樹脂の場合、25°Cにおいて東機産業(株)・製E型粘度計、ブロックフィールド粘度計で測定する。この要件を満たすエポキシ樹脂で有れば特に限定される物ではないが、式(1)で示されるエポキシ樹脂以外の樹脂として例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラックとエピクロロヒドリンとの反応で得られるポリグリシジルエーテルで常温の物、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタ

\*ジエンオキシド、アリサイクリックジエポキシーアジペイドの様な脂環式エポキシ、更にn-ブチルグリシジル

20 エーテル、バーサティック酸グリシジルエステル、ステレンオキサイドフェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、クレグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシドの様な通常エポキシ樹脂の希釈材として用いられるものがある。これらは単独でも混合しても差し支えない。また、信頼性の優れた液状注入封止アンダーフィル材料を得るために、使用に耐えるエポキシ樹脂はNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>等のイオン性不純物はできるだけ少ないものが好ましい。

【0009】本発明に用いられる硬化剤はフリップチップとしての信頼性、ポットライフ、液状樹脂粘度に影響しないものであれば特に限定されないが、活性水素を分子内に有するものが望ましい。その例としてはフェノール類(例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAP、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、ジメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノン、o-ヒドロキシフェノール、m-ヒド

30 ロキシフェノール、p-ヒドロキシフェノール、フェノールノボラック樹脂やオルソクレゾールノボラック樹脂等のポリフェノール類、トリヒドロキシフェニルメタンやトリヒドロキシフェニルメタンなどのトリスフェノール類)、一级アミン、芳香族ポリアミン類、イミダゾール等が挙げられる。これらは単独でも混合しても差し支えない。また、信頼性の優れた液状注入封止アンダーフィル材料を得るために、使用に耐えるアミン系硬化剤はNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>等のイオン性不純物はできるだけ少ないものが好ましい。

40 【0010】本発明に用いられる球状無機フィラーは、

※50

その平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下、最大粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。無機フィラーには、窒化アルミ、アルミナ、シリカなどがあるが、熱放散性とコストの面からシリカ粒子が好ましく、低放射線であればより好ましい。形状は球状、破碎状、フレーク状等があるが、フィラーの高充填化により線膨張係数の低減化が図られる為、球状が最も良い。球状無機フィラーの添加量は、全組成物に対して50~80重量%が望ましい。50重量%未満だと、上述の線膨張係数の低減効果は小さく、80重量%を越えると結果として得られる組成物の粘度が高くなり過ぎ、流動特性が悪化するため好ましくない。

【0011】液状注入封止アンダーフィル材料の流動特性はフィラーの粒度分布にも大きく依存する。一般に分布が広く、粒径の大きいフィラーほど、組成物の粘度が低く流動性がよい。しかし、低粘度化を目的に大きな粒径を含むフィラーを用いると、硬化中に粒径の大きなフィラー沈降し、間隙中の線熱膨張係数が不均一となり、信頼性の面で好ましくない。また液状注入封止アンダーフィル材料は有機基板とチップ間の間隙(Stand OFF :  $2.5\sim150\mu\text{m}$ )を流動する必要から、フィラー粒径はStand OFFよりも小さくなければならない。逆に粒径が小さすぎると比表面積が増大するため、フィラーの充填量を高くすることができない。以上の要件を満たすには平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 、且つ最大粒径が $30\mu\text{m}$ 以下のフィラーである必要がある。より好ましくは平均粒径が $3\sim9\mu\text{m}$ 、且つ最大粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の粒度分布のフィラーを用いた方が良い。また、フィラーは請求項の範囲で有れば単独で用いても、混合して粒度分布に二峰性を持たせたものでも差し支えない。

【0012】本発明の液状注入封止アンダーフィル材料には、前記の必須成分の他に必要に応じて他の樹脂や反応を促進するための触媒、希釈剤、顔料、カップリング剤、難燃剤、レベリング剤、消泡剤等の添加物を用いても差し支えない。液状注入封止アンダーフィル材料は、例えば各成分、添加物等を三木ロール、二木熱ロール、真空混合機にて分散混練し、真空下脱泡処理して製造する。

【0013】

【実施例】本発明を実施例で具体的に説明する。実施例1~7、比較例1~7で具体的に説明する。表1及び表2の処方に従って秤量し、3本ロールにて、分散混練し真空下脱泡処理をして液状注入封止アンダーフィル材料を作製し、以下の特性評価を行った。

- (1) 接着強度 有機基板としてビスマレイミドートリアジン(BT)レジン製基板上にソルダーレジスト(太陽インキ社製PSR-4000/CA-40)を形成した表面上に液状注入封止アンダーフィル材料を塗布し、  
10  $2\times2\text{mm}$ 角のシリコンチップを積載し、150度、120分で硬化し、150度及び250度における熱時接着力をアッシュブルゲージで測定した。
- (2) 低応力性試験-(1)と同様に $15\times6\times0.3\text{mm}$ (厚さ)のシリコンチップを厚さ $0.5\text{mm}$ の有機基板に150度、120分で硬化封止し、低応力性の尺度としてチップの長手方向を表面粗さ計を用いて上下方向の変位の最大値を求め、代用特性とした。
- (3) 充填性試験-80°Cの熱盤上で液状注入封止アンダーフィル材料をフリップチップ実装パッケージに5分  
20 間注入させた後、150°Cで2時間、オーブン中で硬化して半導体パッケージを得た。超音波探傷機(以下、SATという)にて、パッケージ内部の充填性を確認した。
- (4) 信頼性試験-(3)で作製した半導体パッケージにPCT処理( $125^\circ\text{C}/2.3\text{atm}$ )、T/C処理( $-65^\circ\text{C}/30\text{分}\leftrightarrow150^\circ\text{C}/30\text{分} 400\text{サイクル}$ )を施して、SATにて半導体チップとプリント基板界面との剥離、クラックの有無を確認した。
- (4) リワーク性の評価試験-(3)と同様に半導体パ  
30 ッケージを作製し、250°Cの熱盤上で半導体パッケージを5分間加熱後チップを剥がし、完全に剥離したものを「良好」、有機基板表面に封止樹脂が残存したものを「不良」とした。各評価ごとに用いたフリップチップ実装パッケージの数は10個である。なお、チップの大きさは $15\text{mm}$ 角で、基板との間隙は $100\mu\text{m}$ である(低応力試験を除く)。

【0014】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
組成	液状エポキシ樹脂A*1	70	70	95	40	40	40
	液状エポキシ樹脂B*2	18	18	3			
	液状エポキシ樹脂C*3	12					
	液状エポキシ樹脂D*4		12	2			
	液状エポキシ樹脂E*5				40	40	35
	液状エポキシ樹脂F*6				9	18	13
	液状エポキシ樹脂G*7				11	2	7
	硬化剤*8	35	35	35			
	硬化剤*9				80	80	80
	硬化促進剤				1	1	1
特性	消泡剤	1	1	1	1	1	1
	カップリング剤	3	3	3	3	3	3
	シリカA*10	60	60	60	60	60	60
	シリカB*11	150	150	150	150	150	150
	シリカC*12						
	シリカD*13						
	カーボン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	接着強度 @150°C	2300	1800	2400	2000	2600	2100
	接着強度 @250°C	150	120	160	190	210	140
	低応力性	50	40	60	40	55	50
40	リワーク性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	信頼性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	流動性	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【0015】表の組成の欄の数値は重量部である。

\*1 液状エポキシ樹脂A：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（当量170）

\*2 液状エポキシ樹脂B：式（1）のエポキシ樹脂でn=0のもの（当量181）

\*3 液状エポキシ樹脂C：式（1）のエポキシ樹脂でn=1のもの（当量329）

\*4 液状エポキシ樹脂D：式（1）のエポキシ樹脂でn=2のもの（当量477）

\*5 液状エポキシ樹脂E：3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボン酸エステル（当量126）

\*6 液状エポキシ樹脂F：式（1）の脂環式エポキシ樹脂でn=0のもの（当量192）

\*7 液状エポキシ樹脂G：式（1）の脂環式エポキシ

\*樹脂でn=1のもの（当量340）

\*8 硬化剤：アルキル化ジアミノジフェニルメタン  
硬化剤（当量65）

\*9 硬化剤：メチルヘキサヒドロフタル酸無水物

\*10シリカ：合成球状シリカで平均粒径1.7μm、最  
大粒径8.0μm\*11シリカ：溶融球状シリカで平均粒径4.9μm、最  
大粒径16μm\*12シリカ：溶融球状シリカで平均粒径7.9μm、最  
大粒径40μm\*13シリカ：溶融球状シリカで平均粒径0.3μm、最  
大粒径4.0μm

【0016】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
組成	液状エポキシ樹脂A*1	97	50	70	35	70	70	70
	液状エポキシ樹脂B*2	2	30	29		6	18	18
	液状エポキシ樹脂C*3	1	20	1		24	12	12
	液状エポキシ樹脂D*4							
	液状エポキシ樹脂E*5				35			
	液状エポキシ樹脂F*6				6			
	液状エポキシ樹脂G*7				24			
	硬化剤*8	38	33	35		35	35	35
	硬化剤*9				80			
	硬化促進剤				1			
特性	消泡剤	1	1	1	1	1	1	1
	カップリング剤	3	3	3	3	3	3	3
	シリカA *10	60	60	60	60	60	60	
	シリカB *11	150	150	150	150	150		
	シリカC *12						150	
	シリカD *13							210
	カーボン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	接着強度 @150°C	2800	350	2700	800	400	2200	2100
	接着強度 @250°C	1200	50	1100	240	50	170	120
	低応力性	100	48	80	40	50	55	60

\* 14 : 比較例6及び7については流動性不良のため、信頼性試験並びにリワーク性試験は実施していない。

【0017】比較例1では全エポキシ樹脂中に含まれる式(1)のエポキシ樹脂が少ないために、200°Cでの接着強度が高く、且つリワーク性に劣る。比較例2では全エポキシ樹脂中に含まれる式(1)のエポキシ樹脂が過剰であるために、低応力性とリワーク性に優れてはいるものの、150度での接着強度が低く且つ信頼性に欠ける。比較例3は式(1)で示されるエポキシ樹脂中にm=1以上の成分が少ないと250°Cでの接着強度が高く、且つリワーク性に劣る。比較例4、及び5では\*

\*式(1)で示されるエポキシ樹脂中にm=1以上の成分が過剰であるために低応力性を示すが接着性が低く、実用レベルにない。比較例6ではフィラーの最大粒径が大きい為にパッケージのギャップへの流動性が悪い。比較例7はフィラーの平均粒径が小さいために高粘度で流動性が悪い。

#### 40 【0018】

【発明の効果】本発明の液状注入封止アンダーフィル材料を用いて封止を行うと、熱ストレスに耐えうる低応力性を示す高信頼性半導体パッケージを得られ、且つその良好なリワーク性により歩留まりの向上が可能となり、本発明の工業的メリットは大である。